

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21750060

研究課題名(和文)

金属錯体型ペプチドナノチューブの創製

研究課題名(英文)

Synthesis of metallo-peptide nanotubes

研究代表者：

山田 泰之(YAMADA YASUYUKI)

名古屋大学・物質科学国際研究センター・助教

研究者番号：10385552

研究成果の概要(和文)：ナノチューブは、分子の認識・集積・配向・輸送および選択的化学反应場として大変興味深い。筆者らは、 Cu^{2+} や Pd^{2+} と平面状の大環状金属錯体を形成するビス(ヒドロキシピロン)型配位子を側鎖にもつジアミン型モノマーをデザイン・合成して、それらを複数個連結した金属配位型オリゴウレア鎖を金属錯形成により集積化させることにより、ディスクリットなナノ化学空間をもつ金属錯体型ナノチューブを構築することを考えた。本研究において筆者らは、主鎖上に2つのビス(ヒドロキシピロン)型配位子を導入したウレアを合成し、 Cu^{2+} イオンとの錯形成を通じた三重鎖型ナノチューブの構築を検討したところ、ビス(ヒドロキシピロン)型配位子と Cu^{2+} との金属錯形成により人工ウレア鎖同士が会合して、目的とする人工ウレア三重鎖が生成したことがESI-TOF MSおよびUV滴定の結果から明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Nanotube is an attractive nanoscale motif since it can be used for selective recognition and assembly, selective reaction, and transport of small molecules utilizing its cavity. In this work, we have designed a discrete supramolecular nanotube consisted of metal ions and three oligoureas having peripheral bis(hydroxypyron)-type ligands, which is expected to form planer [3+3] macrocyclic metal complexes with square planar metal ions such as Cu^{2+} and Pd^{2+} . UV-Vis titration and ESI-TOF MS measurement revealed that an urea containing two peripheral bis(hydroxypyron) ligands formed a discrete trimeric assembly via complexation with Cu^{2+} in MeOH in the presence of DBU.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：無機化学

キーワード：ナノチューブ、金属錯体、ペプチド、ウレア、三重鎖、自己組織化

1. 研究開始当初の背景

ナノサイズの空間を持つ化合物は、ゲスト分子を、ナノ空間内にサイズ選択的かつ官能基選択的に取り込むことができるため、分子の認識、貯蔵、反応、輸送など様々な目的に利用することが可能である。中でも、カーボ

ンナノチューブに代表されるナノメートルサイズのチューブ状構造体は、ナノ空間を持つ化合物の代表的な例であり、ナノテクノロジーの中核を担う機能性材料として近年大変注目を集めている。この様なナノ空間のサイズや、内外の化学的性質をデザインして合

成することが可能になれば、様々な化学的機能をナノ空間に付与することができるようになることが期待できる。

2. 研究の目的

ペプチド合成およびウレア合成は、DNA 合成同様、逐次合成により長さや配列の揃った高分子をデザインして合成する手法が確立されているため、ディスクリートな高分子をデザインして合成する手法として優れている。本研究では、平面性の大環状金属錯体を形成する配位子を側鎖に持つ人工アミノ酸（またはジアミン分子）をデザイン・合成し、それを連結した金属配位型オリゴペプチド鎖（またはウレア鎖）**1** を金属錯形成により集積化させて、ディスクリートなナノ化学空間をもつ金属錯体型ペプチド（ウレア）ナノチューブ**2**の構築および機能化をおこなうこととした（**図 1**）。

逐次合成の手法を用いれば、ペプチド（ウレア）一次元鎖上に複数種の異なる金属配位子を位置選択的に配列することができるため、本研究の手法を利用すればナノチューブ内に異種の金属錯体を自在に配列化できると期待される。このため、長さ・外径・内径に分布を持たない金属錯体型ペプチドナノチューブ内に、触媒能を持つ金属錯体や、磁性、導電性をもつ金属錯体などを思い通りに配置することができると考えられる。



図 1 金属錯体型ペプチド（ウレア）ナノチューブの構築法

3. 研究の方法

我々は、以下の設計指針に基づいて金属錯型ウレアナノチューブをデザインした。

本研究では、大環状金属錯体を配列化するためのテンプレートとなるオリゴウレア鎖のモノマーユニットとして、側鎖にヒドロキシピロンを分子内に二つ有する配位子を導入した金属配位型ジアミンモノマー**3**をデザインした（**図 2**）。ヒドロキシピロンは Cu^{2+} 、 Pd^{2+} 等の金属イオンと安定な平面四配位型錯体を形成することが知られているため、ジアミンモノマー**3**を Cu^{2+} や Pd^{2+} と 1 対 1 の割合で混合すれば、直径約 4 Å の内孔を有する大環状金属錯体**4**の生成が期待できる。この

とき、ヒドロキシピロン-金属イオン 2 対 1 錯体にはシス体とトランス体が存在することが考えられるが、これらは互いに異性化可能であるため、環状錯体**4**形成による熱力学的安定化効果により、シス体を優先して形成するように制御できると考えられる。また、分子モデリングの結果から、**3**を複数個連結したオリゴウレア鎖 3 分子が Cu^{2+} との錯形成により集積化したオリゴウレア 3 重鎖内部においては、ウレア鎖がゆるくらせんを巻きながら大環状金属錯体同士がスタッキングすると考えられる。

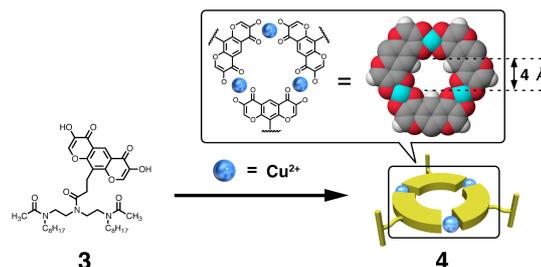


図 2 ウレアナノチューブの構成要素となるジアミンモノマーと大環状金属錯体

4. 研究成果

ジアミンモノマー**3**を合成し、DBU 存在下、**3**の MeOH 溶液に Cu^{2+} を徐々に添加して UV-Vis 滴定を行ったところ、 Cu^{2+} と配位子間の CT 遷移に由来する 452 nm の吸収帯が徐々に増大し、1 当量の Cu^{2+} を添加した時点で収束した。また、ESI-TOF MS スペクトル測定において、**3**と Cu^{2+} の 3 : 3 会合体に由来するシグナルが観測された。これらの結果から、**3**は Cu^{2+} と錯形成することにより会合して、目的とする 3 : 3 型大環状金属錯体が効率よく生成していることがわかった。

さらに申請者は、主鎖上に 2 つのビス（ヒドロキシピロン）型配位子を有するウレア**5**と Cu^{2+} との錯形成によるウレア三重鎖**6**の構築について検討した。

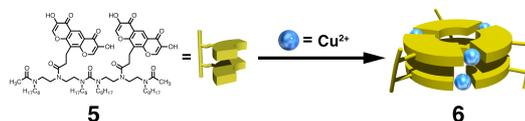


図 3 ウレア**5**の三重鎖形成反応

5と Cu^{2+} との錯形成について UV-Vis 滴定を行った結果、452 nm の吸収帯が徐々に増大し、2 当量の Cu^{2+} を添加した時点で収束したことから **5** : Cu^{2+} = 1 : 2 錯体の形成が明らかとなった（**図 4**）。また、ESI-TOF MS スペクトルから **5** : Cu^{2+} = 3 : 6 錯体の形成を示唆するスペクトルが得られた（**図 5**）。よって、こ

これらの結果から、**5** は Cu^{2+} と自己組織的に熱力学的に安定な 3 : 6 会合体を形成することが明らかとなった。分子モデリングの結果から、このオリゴウレア 3 重鎖内部においては、ウレア鎖がゆるくらせんを巻きながら大環状金属錯体がスタッキングしていると考えられる。

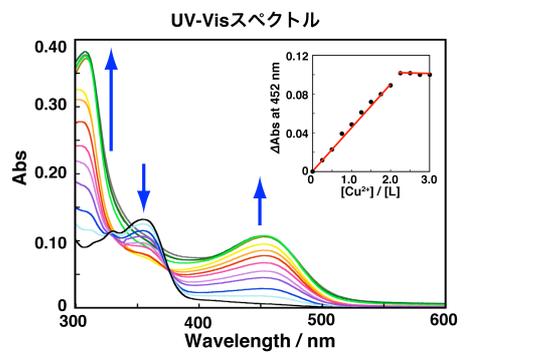


図 4 ウレア **5** の Cu^{2+} による UV-Vis 滴定の結果

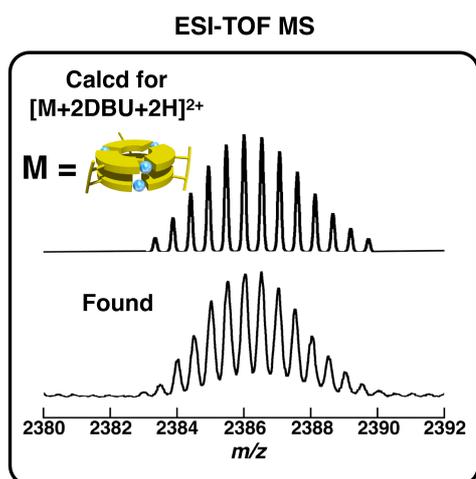


図 5 **5** : Cu^{2+} = 3:6 会合体の ESI-TOF MS スペクトル

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

なし

〔学会発表〕(計 12 件)

- ① 西野 智雄・山田 泰之・田中 健太郎、
「ビスヒドロキシピロン配位子の環状金属錯体形成を利用したディスクリートなオリゴウレア三重鎖の構築」、日本化学会第 91 春季年会、横浜、2011 年 3 月 26 日
- ② 平賀 恒介・山田 泰之・田中 健太郎、

「金属ポルフィリン-キノン交互積層フォルダマーのプログラム合成」、日本化学会第 91 春季年会、横浜、2011 年 3 月 26 日

- ③ 山田 泰之・田中 健太郎、「ロタキサンを介したポルフィリン-フタロシアニン超分子アレイの構築」、日本化学会第 91 春季年会、横浜、2011 年 3 月 29 日
- ④ Yasuyuki Yamada, Marie Suzuki, Kentaro Tanaka, “Programmable Stacked Nanoarrays of Porphyrins and Phthalocyanines” 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010)、Honolulu (Hawaii)、2010 年 12 月 16 日
- ⑤ Kentaro Tanaka, Yasuyuki Yamada, Marie Suzuki, Yutaka Majima, Shinya Kano, Yoshihiro Minagawa, Yasuo Azuma、 “Programmable Metal Assembly in Artificial DNA and PNA” 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010)、Honolulu (Hawaii)、2010 年 12 月 15 日
- ⑥ 山田 泰之・田中 健太郎、「ポルフィリンとフタロシアニンからなる一次元精密組織の配位プログラミング」、第 60 回錯体化学討論会、大阪、2010 年 9 月 28 日
- ⑦ 平賀 恒介・山田 泰之・田中 健太郎、「金属錯形成をトリガーとするポルフィリン蛍光スイッチングシステムの構築」、第 60 回錯体化学討論会、大阪、2010 年 9 月 28 日
- ⑧ 山田 泰之・田中 健太郎、「一次元金属錯体アレイの分子プログラミング法の開発」、生体機能関連化学部会第 25 回若手フォーラム、大阪、2010 年 9 月 23 日
- ⑨ 平賀 恒介・山田 泰之・大河原 悠介・田中 健太郎、「金属錯形成により蛍光強度のスイッチングが可能なポルフィリン化合物の合成」、日本化学会第 90 春季年会、大阪、2010 年 3 月 27 日
- ⑩ 鈴木 真理恵・山田 泰之・田中 健太郎、「ペプチド二重鎖上にプログラムしたポルフィリンアレイ」、日本化学会第 90 春季年会、大阪、2010 年 3 月 28 日
- ⑪ 吉野 文博・山田 泰之・田中 健太郎、「ペプチドをテンプレートとした白金錯体アレイの構築」、日本化学会第 90 春季年会、大阪、2010 年 3 月 28 日
- ⑫ 山田 泰之・田中 健太郎、「ポルフィリン-フタロシアニン超分子アレイの構築」、日本化学会第 90 春季年会、大阪、2010 年 3 月 29 日

〔図書〕(計 0 件)

なし

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

なし

○取得状況（計0件）

なし

〔その他〕

ホームページ等

<http://kenpro.mynu.jp:8001/Profiles/0054/0005481/profile.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山田 泰之 (YAMADA YASUYUKI)

名古屋大学・物質科学国際研究センター・
助教

研究者番号：10385552

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし